

明 細 書

導電性樹脂組成物

技術分野

- [0001] 本発明は、黒鉛を配合した液晶性ポリマー組成物に関するものであり、更に詳しくは、導電性が要求される燃料電池セパレータ等の成形に好適に用いられる導電性の液晶性ポリマー組成物に関する。

背景技術

- [0002] 従来、燃料電池セパレータは、黒鉛素材からの切削品、導電性熱硬化性樹脂組成物を用いた成形品、導電性熱可塑性樹脂組成物を用いた成形品、金属での検討が行われている。しかしながら、黒鉛素材からの切削品ではコストが高く、量産性に劣るという問題があり、導電性熱硬化性樹脂組成物では成形サイクルが長いとため量産性に劣り、更に成形後のバリ取り作業等の煩雑な後加工が必要であるばかりでなく、未反応物の溶出による性能低下が問題となっている。また、従来の導電性熱可塑性樹脂組成物では導電性と流動性を両立させることが困難である。金属では金属イオンの溶出による電解質膜の劣化、触媒被毒の問題があり、この問題解決のため、表面を金メッキすることも検討されているが、コストが高くなり現実的ではない。
- [0003] 一方、異方性熔融相を形成し得る液晶性ポリマーは、熱可塑性樹脂の中でも寸法精度、制振性、流動性に優れ、成形時のバリ発生が極めて少ない材料として知られている。従来、このような特徴を活かし、ガラス繊維で強化された液晶性ポリマー組成物が電子部品として多く採用されてきた。近年、液晶性ポリマーの優れた流動性を活かし、導電性充填材を配合し、導電性を付与することも行われている。
- [0004] 例えば、特開昭62-131067号公報では、液晶性ポリマーに導電性カーボンブラックを配合し導電性を改良する試みがなされており、かかる手法によれば導電性は向上するものの体積抵抗率を $5 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下とするには充填量が多くなり、導電性カーボンブラックのストラクチャーが発達しているため増粘が激しく成形が困難となる。また、特開平6-207083号公報では、黒鉛を導電性充填材として配合し帯電防止性を改良する試みがなされているが、この手法では燃料電池セパレータで要求さ

れる導電性を付与することが困難である。更に、特開昭63-146959号公報、特開平4-311758号公報、特開平6-93173号公報、特開平6-172619号公報、特開平6-271748号公報、特開平7-18162号公報では、特定の黒鉛及び／又はピッチ系炭素繊維を配合し摺動性を向上させる試みがなされており、摺動性の向上は認められるものの、この手法でも燃料電池セパレータで要求される導電性を付与することは困難である。

[0005] また、特開平11-354136号公報では、セパレータに特定粒径以上の膨張黒鉛を用いることにより導電性、ガス透過性等を改良する試みがなされている。この手法によれば導電性は向上するものの、膨張黒鉛の嵩比重が低いため、熱可塑性樹脂と混練することが困難である。

[0006] 更に、特開2001-126744号公報では、セパレータに特定粒径の黒鉛粗粒子を用いることにより導電性、機械的強度、寸法精度等を向上させる試みがなされているが、混練条件によっては導電性、機械的強度が必ずしも向上せず、流動性の悪化、分解によるガス発生、混練不足による機械強度低下、成形性悪化等の問題が生じる。

特許文献1:特開昭62-131067号公報

特許文献2:特開平6-207083号公報

特許文献3:特開昭63-146959号公報

特許文献4:特開平4-311758号公報

特許文献5:特開平6-93173号公報

特許文献6:特開平6-172619号公報

特許文献7:特開平6-271748号公報

特許文献8:特開平7-18162号公報

特許文献9:特開平11-354136号公報

特許文献10:特開2001-126744号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0007] 以上のように燃料電池セパレータに用いる導電性樹脂組成物に関しては様々な検討が行われているが、上記の問題全てを解決することのできる材料は存在しなかった

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者等は上記問題点に鑑み、導電性に関し優れた特性を有する素材について鋭意探索、検討を行ったところ、液晶性ポリマーに特定の黒鉛を特定量配合し、特定の条件下でブレンドすることにより、流動性を大きく低下させることなく導電性を付与し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0009] 即ち本発明は、液晶性ポリマー(A) 100重量部に、固定炭素95重量%以上で平均粒径が $50\sim 200\mu\text{m}$ の人造黒鉛、鱗片状黒鉛及び土状黒鉛より選ばれる少なくとも1種以上の黒鉛(B)を200～500重量部配合し、混練時の時間当たりの押出量を $Q(\text{kg})$ 、スクリー回転数を $N(\text{rpm})$ とした場合の Q/N が $0.1\sim 1.5$ となる条件で熔融混練してなる、体積抵抗率が $5\times 10^{-2}\Omega\cdot\text{cm}$ 以下である導電性樹脂組成物を提供するものである。

発明を実施するための最良の形態

[0010] 以下、本発明を詳細に説明する。本発明で使用する液晶性ポリマー(A)とは、光学異方性熔融相を形成し得る性質を有する熔融加工性ポリマーを指す。異方性熔融相の性質は、直交偏光子を利用した慣用の偏光検査法により確認することが出来る。より具体的には、異方性熔融相の確認は、Leitz偏光顕微鏡を使用し、Leitzホットステージに載せた熔融試料を窒素雰囲気下で40倍の倍率で観察することにより実施できる。本発明に適用できる液晶性ポリマーは直交偏光子の間で検査したときに、たとえ熔融静止状態であっても偏光は通常透過し、光学的に異方性を示す。

[0011] 前記のような液晶性ポリマー(A)としては特に限定されないが、芳香族ポリエステル又は芳香族ポリエステルアミドであることが好ましく、芳香族ポリエステル又は芳香族ポリエステルアミドを同一分子鎖中に部分的に含むポリエステルもその範囲にある。これらは 60°C でペンタフルオロフェノールに濃度0.1重量%で溶解したときに、好ましくは少なくとも約 2.0dl/g 、さらに好ましくは $2.0\sim 10.0\text{dl/g}$ の対数粘度(I. V.)を有するものが使用される。

[0012] 本発明に適用できる液晶性ポリマー(A)としての芳香族ポリエステル又は芳香族ポリエステルアミドとして特に好ましくは、芳香族ヒドロキシカルボン酸、芳香族ヒドロキシ

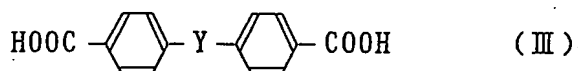
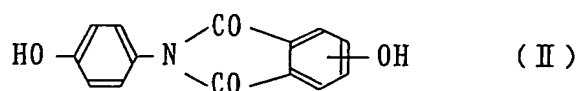
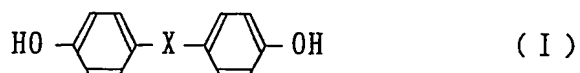
アミン、芳香族ジアミンの群から選ばれた少なくとも1種以上の化合物を構成成分として有する芳香族ポリエステル、芳香族ポリエステルアミドである。

[0013] より具体的には、

(1) 主として芳香族ヒドロキシカルボン酸およびその誘導体の1種又は2種以上からなるポリエステル；
 (2) 主として(a)芳香族ヒドロキシカルボン酸およびその誘導体の1種又は2種以上と、(b)芳香族ジカルボン酸、脂環族ジカルボン酸およびその誘導体の1種又は2種以上と、(c)芳香族ジオール、脂環族ジオール、脂肪族ジオールおよびその誘導体の少なくとも1種又は2種以上、とからなるポリエステル；(3) 主として(a)芳香族ヒドロキシカルボン酸およびその誘導体の1種又は2種以上と、(b)芳香族ヒドロキシアミン、芳香族ジアミンおよびその誘導体の1種又は2種以上と、(c)芳香族ジカルボン酸、脂環族ジカルボン酸およびその誘導体の1種又は2種以上、とからなるポリエステルアミド；(4) 主として(a)芳香族ヒドロキシカルボン酸およびその誘導体の1種又は2種以上と、(b)芳香族ヒドロキシアミン、芳香族ジアミンおよびその誘導体の1種又は2種以上と、(c)芳香族ジカルボン酸、脂環族ジカルボン酸およびその誘導体の1種又は2種以上と、(d)芳香族ジオール、脂環族ジオール、脂肪族ジオールおよびその誘導体の少なくとも1種又は2種以上、とからなるポリエステルアミドなどが挙げられる。さらに上記の構成成分に必要な応じ分子量調整剤を併用してもよい。

[0014] 本発明に適用できる前記液晶性ポリマー(A)を構成する具体的化合物の好ましい例としては、p-ヒドロキシ安息香酸、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸等の芳香族ヒドロキシカルボン酸、2,6-ジヒドロキシナフタレン、1,4-ジヒドロキシナフタレン、4,4'-ジヒドロキシビフェニル、ハイドロキノン、レゾルシン、下記一般式(I)および下記一般式(II)で表される化合物等の芳香族ジオール；テレフタル酸、イソフタル酸、4,4'-ジフェニルジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸および下記一般式(III)で表される化合物等の芳香族ジカルボン酸；p-アミノフェノール、p-フェニレンジアミン等の芳香族アミン類が挙げられる。

[0015] [化1]



[0016] (但し、X : アルキレン(C1~C4)、アルキリデン、-O-、-SO-、-SO₂-、-S-、-CO-より選ばれる基、Y : -(CH₂)_n-(n = 1~4)、-O(CH₂)_nO-(n = 1~4)より選ばれる基)

本発明が適用される特に好ましい液晶性ポリマー(A)としては、p-ヒドロキシ安息香酸、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸を主構成単位成分とする芳香族ポリエステルである。

[0017] 本発明の目的である導電性を達成するためには、液晶性ポリマー(A) 100重量部に、固定炭素95重量%以上で平均粒径が50~200 μm の黒鉛(B) を200~500重量部配合し、混練時の時間当たりの押出量をQ (kg)、スクリー回転数をN (rpm)とした場合のQ/Nが0.1~1.5となる条件で熔融混練する必要がある。

[0018] 本発明において混練時の条件は重要であり、上記Q/Nが0.1未満であると、剪断応力が長時間加わるため、黒鉛粒子の破壊が大きく、その結果、導電性の低下、分解によるガス発生、増粘による流動性・成形性の悪化が引き起こされる。また、逆にQ/Nが1.5よりも大きくなると、混練の不十分や剪断熱により樹脂の分解が激しくなり、成形品の機械強度低下や成形性の悪化が引き起こされる。

[0019] ここで、押出機のスクリー径サイズにより押出量Qの上限値が異なるため、特にスクリー径サイズが大きくなるとQの上限値も増加するため、Qを設定した後、上記Q/Nの値が0.1~1.5となるようにスクリー回転数Nを設定するのは実用上難しい。そのため、先ず、スクリー回転数Nを50~500 (rpm)、好ましくは100~300 (rpm)に設定し、Q/Nの値が0.1~1.5となるように押出量Qを設定することが実用的である。混

練時の樹脂温度は、330～360℃と、通常の押出混練よりも高めに設定することが押出性の面で好ましい。

- [0020] また、本発明において、液晶性ポリマー(A)の熔融粘度も重要であり、熔融粘度が高いと混練時の剪断応力による黒鉛粒子の破壊が大きく、その結果、導電性の低下、増粘による成形流動性の悪化が引き起こされる。そのため、その融点+10℃の測定温度における熔融粘度が10Pa・s以下、好ましくは5Pa・s以下の液晶性ポリマーを用いることが望ましい。
- [0021] 本発明において黒鉛(B)としては、人造黒鉛、天然黒鉛である鱗片状黒鉛、土状黒鉛の1種又は2種以上が用いられるが、 $5 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下、特に $2 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の体積抵抗率を達成するためには、固定炭素が95重量%以上、好ましくは98重量%以上の黒鉛を用いなければならない。その中でも、性能の面から、固定炭素率が高い人造黒鉛が好ましい。膨張化黒鉛のように嵩比重が小さい黒鉛は、押出性が極端に悪化し、高充填することが困難であるため、本発明の使用には好ましくない。この点で、本発明の使用に好ましい黒鉛は、少なくとも0.2以上の嵩比重を有する。
- [0022] また、本発明において、 $5 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の体積抵抗率を達成するためには、黒鉛(B)の平均粒径および配合量が重要であり、平均粒径が小さ過ぎると所望の導電性を発現させるために多量に配合する必要がある成形時の流動性に劣り、逆に大き過ぎると所望の導電性は発現されるが、成形品にピンホールが発生し、燃料電池セパレータとして使用する際にガスが透過するという問題が生じる。そのため、平均粒径50～200 μm 、好ましくは100～150 μm の黒鉛を用いなければならない。また、黒鉛(B)の配合量は、配合量が少ない場合、所望の導電性を得られず、多すぎる場合、押出性および成形性を悪化させる。そのため、液晶性ポリマー(A) 100重量部に対し、200～500重量部、好ましくは300～400重量部の範囲にあることが必要である。
- [0023] 更に、本発明においては、黒鉛配合後の樹脂組成物の熔融粘度も重要であり、熔融粘度が高いと成形流動性が悪化する。そのため、樹脂組成物の成形温度、即ち300～350℃で樹脂組成物が熔融状態での樹脂組成物の熔融粘度が500Pa・s以下、好ましくは350Pa・s以下であることが望ましい。
- [0024] また、本発明の組成物には、目的とする導電性を損なわない範囲で各種の繊維状

及び非繊維状充填材を配合することもできる。

- [0025] 繊維状充填材としては、ガラス繊維、カーボン繊維、ウイスキー、無機系繊維、鉱石系繊維等が使用できる。ウイスキーとしては、窒化珪素ウイスキー、三窒化珪素ウイスキー、塩基性硫酸マグネシウムウイスキー、チタン酸バリウムウイスキー、炭化珪素ウイスキー、ボロンウイスキー等が使用可能であり、無機系繊維としては、ロックウール、ジルコニア、アルミナシリカ、チタン酸カリウム、チタン酸バリウム、酸化チタン、炭化珪素、アルミナ、シリカ、高炉スラグ等の各種ファイバーが使用可能であり、鉱石系繊維としては、アスベスト等が使用可能である。これらの中でも性能の面から、ガラス繊維、カーボン繊維が好ましい。
- [0026] 板状や粉粒状の非繊維状充填材としては、具体的にはタルク、マイカ、カオリン、クレー、バーミキュライト、珪酸カルシウム、珪酸アルミニウム、長石粉、酸性白土、ロウ石クレー、セリサイト、シリマナイト、ベントナイト、ガラスフレーク、スレート粉、シラン等の珪酸塩、炭酸カルシウム、胡粉、炭酸バリウム、炭酸マグネシウム、ドロマイト等の炭酸塩、バライト粉、ブランフィックス、沈降性硫酸カルシウム、焼石膏、硫酸バリウム等の硫酸塩、水和アルミナ等の水酸化物、アルミナ、酸化アンチモン、マグネシア、酸化チタン、亜鉛華、シリカ、珪砂、石英、ホワイトカーボン、珪藻土等の酸化物、二硫化モリブデン等の硫化物、金属粉粒体等の材質からなるものである。
- [0027] 本発明において使用する黒鉛、充填材はそのままでも使用できるが、一般的に用いられる公知の表面処理剤、収束剤を併用することができる。
- [0028] なお、液晶性ポリマー組成物に対し、核剤、カーボンブラック、無機焼成顔料等の顔料、酸化防止剤、安定剤、可塑剤、滑剤、離型剤および難燃剤等の添加剤を添加して、所望の特性を付与した組成物も本発明で言う液晶性ポリマー組成物の範囲に含まれる。
- [0029] 本発明の導電性樹脂組成物は、特定の黒鉛を用いることにより、成形性を損なうことなく、導電性に優れた材料を得るものであり、更には成形体中の各充填材が均一に分散し、微視的には凝集し、巨視的には均一になるような分散状態で、より高性能が発揮される。

実施例

[0030] 以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。尚、実施例中の物性の測定および試験は次の方法で行った。

(1) 体積抵抗率

φ 30mm×2t平板試験片の表面を耐水研磨紙(＃1200)で約100μm 切削した試験片を用い、金メッキした電極の上にカーボンペーパー、試験片、カーボンペーパー、電極の順に重ね、1MPa の荷重をかけ、電極間の抵抗値を四端子法にて測定し、その値からカーボンペーパーの抵抗値を引き、体積抵抗率を計算し、試験片5枚の平均値を体積抵抗率とした。

(2) 熔融粘度

ペレットを用い、熔融粘度測定装置((株)東洋精機製キャピログラフ1B型)にて、シェアレート1000sec⁻¹前後の5～6点を測定し、そのデータから近似線を求め、その近似線からシェアレート1000sec⁻¹の値を計算し、熔融粘度とした。なお、測定温度は350℃とした。

(3) 薄肉成形性

下記薄肉成形品を下記条件で成形するに際しての、薄肉成形性を下記基準で評価した。

[0031] ○;問題なし

△;流動性のバラツキあり

×;粘度増加または粒径大により成形不可

射出成形機;日本製鋼所製、J180EII-SP

試験片;120mm×120mm×3t平板

設定シリンダー温度;350℃

金型温度;150℃

射速;3～5m/min

保圧;60MPa

実施例1～5および比較例1～7

下記3種の二軸押出機を用いて、液晶性ポリマー(ポリプラスチック(株)製ベクトラ)100重量部に対し、表1～2に示す黒鉛を表1～2に示す割合で、重量フィーダー

を用いてサイドフィードし、設定樹脂温度350℃で熔融混練しペレットを形成後、このペレットから射出成形機により上記試験片を作製し、評価したところ、表1に示す結果を得た。

[0032] 尚、使用した押出機、液晶性ポリエステル及び黒鉛の詳細は以下の通りである。

押出機1; 日本製鋼所製TEX30 α 型(スクルー径; 32mm ϕ)

押出機2; 日本製鋼所製TEX65HTC型(スクルー径; 65mm ϕ)

押出機3; 池貝鉄工製PCM30型(スクルー径; 30mm ϕ)

液晶性ポリマー1; ポリプラスチック(株)製ベクトラD950、融点330℃、熔融粘度3Pa \cdot s(340℃測定)

液晶性ポリマー2; ポリプラスチック(株)製ベクトラA950、融点280℃、熔融粘度53Pa \cdot s(290℃測定)

黒鉛1; (株)エスイーシー製、人造黒鉛SGP-100、固定炭素99.9重量%、平均粒径100 μ m

黒鉛2; (株)エスイーシー製、人造黒鉛SGP-50、固定炭素99.9重量%、平均粒径50 μ m

黒鉛3; (株)エスイーシー製、人造黒鉛SGS-350、固定炭素99.9重量%、平均粒径350 μ m

黒鉛4; 日本黒鉛工業(株)製、人造黒鉛HAG-15、固定炭素98.8重量%、平均粒径22 μ m

黒鉛5; 日本黒鉛工業(株)製、膨張化黒鉛EXP-P、固定炭素95.0重量%、平均粒径100 μ m

[0033] [表1]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
押出機	押出機1	押出機1	押出機1	押出機2	押出機2
時間当たりの押出量Q (kg)	20	20	45	200	40
押出機のスクルー回転数N (ppm)	200	200	150	200	200
Q/N	0.1	0.1	0.3	1	0.2
液晶性ポリマー1 (重量部)	100	100	100	100	
液晶性ポリマー2 (重量部)					100
黒鉛1 (重量部)	400		300	400	400
黒鉛2 (重量部)		400			
黒鉛3 (重量部)					
黒鉛4 (重量部)					
黒鉛5 (重量部)					
薄肉成形性	○	△	○	○	△
体積抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	2.0×10^{-2}	4.6×10^{-2}	3.0×10^{-2}	2.2×10^{-2}	4.5×10^{-2}
樹脂組成物熔融粘度 (Pa·s) (測定温度: 350°C)	476	515	348	496	1130

[0034] [表2]

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7
押出機	押出機1	押出機1	押出機1	押出機1	押出機2	押出機3	押出機1
時間当たりの押出量Q (kg)	20	20	20	20	360	12	20
押出機のスクリュウ回転数N (ppm)	200	200	200	200	200	250	200
Q/N	0.1	0.1	0.1	0.1	1.8	0.05	0.1
液晶性ポリマー1(重量部)	100	100	100	100	100	100	100
液晶性ポリマー2(重量部)							
黒鉛1 (重量部)			150	650	400	400	
黒鉛2 (重量部)							
黒鉛3 (重量部)	400						
黒鉛4 (重量部)		400					
黒鉛5 (重量部)							400
薄肉成形性	×	×	○	×	△	△	注4
体積抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	1.8×10^{-2}	7.9×10^{-2}	2.1×10^0	注1	注1	2.2×10^{-2}	注4
樹脂組成物溶解粘度 (Pa·s) (測定温度: 350°C)	355	1220	186	注2	注3	注2	注4

[0035] 注1;成形不可のため未評価

注2;機械の測定限界以上で測定不可

注3;測定バラツキ大で評価不可

注4;押出機による混練不可で測定不可

請求の範囲

- [1] 液晶性ポリマー(A) 100重量部に、固定炭素95重量%以上で平均粒径が $50\sim 200\ \mu\text{m}$ の人造黒鉛、鱗片状黒鉛及び土状黒鉛より選ばれる少なくとも1種以上の黒鉛(B)を200～500重量部配合し、混練時の時間当たりの押出量を $Q\ (\text{kg})$ 、スクリー回転数を $N\ (\text{rpm})$ とした場合の Q/N が $0.1\sim 1.5$ となる条件で熔融混練してなる、体積抵抗率が $5\times 10^{-2}\ \Omega\cdot\text{cm}$ 以下である導電性樹脂組成物。
- [2] 黒鉛(B) の平均粒径が $100\sim 150\ \mu\text{m}$ である請求項1記載の導電性樹脂組成物。
- [3] 黒鉛(B) の配合量が、液晶性ポリマー(A) 100重量部に対し300～400重量部である請求項1又は2記載の導電性樹脂組成物。
- [4] 体積抵抗率が $2\times 10^{-2}\ \Omega\cdot\text{cm}$ 以下である請求項1～3の何れか1項記載の導電性樹脂組成物。
- [5] 液晶性ポリマー(A) が、その融点 $+10^{\circ}\text{C}$ での熔融粘度が $10\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以下のものである請求項1～4の何れか1項記載の導電性樹脂組成物。
- [6] $300\sim 350^{\circ}\text{C}$ で導電性樹脂組成物が熔融状態での導電性樹脂組成物の熔融粘度が $500\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以下である請求項1～5の何れか1項記載の導電性樹脂組成物。
- [7] 熱伝導率が $5\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ 以上である請求項1～6の何れか1項記載の導電性樹脂組成物。
- [8] 液晶性ポリマー(A) 100重量部に、固定炭素95重量%以上で平均粒径が $50\sim 200\ \mu\text{m}$ の黒鉛(B) を200～500重量部配合し、 Q/N が $0.1\sim 1.5$ となる条件で押出機を用いて熔融混練することを特徴とする導電性樹脂組成物の製造方法。
 Q ;混練時の時間当たりの押出量(kg)
 N ;スクリー回転数(rpm)
- [9] 請求項1～7の何れか1項記載の導電性樹脂組成物からなる燃料電池セパレータ。

要 約 書

燃料電池セパレータ等に好適に用いられる、導電性に優れた樹脂材料を提供する。液晶性ポリマー(A) 100重量部に、固定炭素95重量%以上で平均粒径が $50\sim 200\mu\text{m}$ の人造黒鉛、鱗片状黒鉛及び土状黒鉛より選ばれる少なくとも1種以上の黒鉛(B) を200～500重量部配合し、混練時の時間当たりの押出量を $Q\text{ (kg)}$ 、スクリー回転数を $N\text{ (rpm)}$ とした場合の Q/N が0.1～1.5となる条件で熔融混練してなる、体積抵抗率が $5\times 10^{-2}\Omega\cdot\text{cm}$ 以下である導電性樹脂組成物。